



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 33 464 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/48
A 61 K 9/10

⑲ Aktenzeichen: 199 33 464.1
⑳ Anmeldetag: 9. 7. 1999
㉑ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 199 33 464 A 1

⑥ Innere Priorität:
198 30 851. 5 10. 07. 1998
⑦ Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦ Erfinder:
Gers-Barlag, Heinrich, Dr., 25495 Kummerfeld, DE;
Pollet, Dieter, Dr., 22523 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

- ⑤ Emulgatorfreie, disperse topische Zubereitungen
⑥ Emulgatorfreie, disperse kosmetische oder dermatologische topische Zubereitungen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder mindestens einem Ectoinderivat.

DE 199 33 464 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatorfreie, disperse kosmetische und dermatologische topische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an Ectoinen oder deren Derivaten. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung solche Zubereitungen mit einem wirksamen Schutz vor schädlichen Oxidationsprozessen in der Haut, aber auch zum Schutze solcher Zubereitungen selbst bzw. zum Schutze der Bestandteile solcher Zubereitungen vor schädlichen Oxidationsprozessen. Bei den im folgenden genannten erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen handelt es sich um emulgatorfreie, disperse kosmetische oder dermatologische topische Zubereitungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Antioxidantien, bevorzugt solche, welche in hautpflegenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Antioxidantien enthaltend. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen, insbesondere die, die durch oxidative und radikalische Prozesse hervorgerufen werden, insbesondere die Hautalterung.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur kosmetischen und dermatologischen Behandlung oder Prophylaxe erythematöser, entzündlicher, allergischer oder autoimmunreaktiver Erscheinungen, insbesondere solcher Dermatosen, die mit radikalischen oder prooxidativen Prozessen verbunden sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen, die zur Prophylaxe und Behandlung der lichtempfindlichen Haut, insbesondere von Photodermatosen, dienen.

Es ist bekannt, daß bei entzündlichen Prozessen reaktive Sauerstoffspezies beteiligt sind, die zu Zellschäden führen können. Die mit den entzündlichen Prozessen einhergehenden erythematösen Hauterscheinungen treten auch als Begleiterscheinungen bei gewissen Hauterkrankungen oder -unregelmäßigkeiten auf. Beispielsweise ist der typische Hautausschlag beim Erscheinungsbild der Akne regelmäßig mehr oder weniger stark gerötet. Ferner sind an der Pathogenese verschiedener Dermatosen, wie insbesondere der Psoriasis und der Sclerodermie reaktive Sauerstoffspezies, insbesondere das Superoxidradikal, beteiligt. Sie treten hierbei als sogenannte clastogene, d. h. chromosomenbrechende Faktoren in Erscheinung (P. Filipe et al., Photochemistry and Photobiology 66: 497-501, 1997; Ch. Auclair et al., Archives of Biochemistry and Biophysics 278: 238-244, 1990).

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung (UV-Strahlung) auf die Haut ist allgemein bekannt. UV-Strahlung führt über unterschiedliche Mechanismen zur Entstehung von Schäden in der Haut.

Insbesondere UVA-Strahlung im Bereich von ca. 320 bis ca. 400 nm wird durch zelluläre Chromophoren wie Riboflavin, NAD-Koenzyme, Melanin usw. absorbiert, die dabei als endogene Photosensibilisatoren wirken. Die dadurch induzierten, großteils radikalisch ablaufenden Reaktionskaskaden führen vorwiegend zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies wie bspw. H_2O_2 , Hydroxylradikale und Singulett-Sauerstoff. Hierbei wird neben Lipiden und Proteinen insbesondere auch die DNS geschädigt. Typische DNS-Schäden nach UVA-Exposition sind Einzelstrangbrüche, oxidierte Basen wie 8-Hydroxyguanin und DNA-Addukte. Solare UVB-Strahlung im Bereich von ca. 290 bis ca. 320 nm wird zwar vorwiegend direkt von der DNA absorbiert. Aber auch für diesen UV-Bereich werden prooxidative und radikalische Prozesse berichtet (bspw. D. Peus et al., Journal of Investigative Dermatology 110:966-971, 1998), die zu entsprechenden Zellschäden führen.

Ferner können auch undefinierte radikalische oder prooxidative Photoprodukte, welche in der Haut unter UV-Exposition infolge photochemischer Reaktionen entstehen, aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen bewirken und dadurch auch in den Hautmetabolismus eingreifen. Es ist erwiesen, daß insbesondere UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher auch, kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Wirkstoffe und Zubereitungen sowie Lichtschutzformulierungen zu schaffen, die zur Prophylaxe und Behandlung lichtempfindlicher Haut, insbesondere von Photodermatosen, bevorzugt bei der Dermatitis solaris und der polymorphen Lichtdermatose (PLD, PLE, Mallorca-Akne und eine Vielzahl von weiteren Bezeichnungen, wie sie in der Literatur z. B. bei A. Voelckel et al. Zentralblatt Haut- und Geschlechtskrankheiten 156:2, 1989 angegeben sind) dienen.

Im Aufsatz "Skin Diseases Associated with Oxidative Injury" in "Oxidative Stress in Dermatology", S. 323 ff. (Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, Herausgeber: Jürgen Fuchs, Frankfurt, und Lester Packer, Berkeley/Californien), werden oxidative Schäden der Haut und ihre näheren Ursachen aufgeführt.

Um diesen prooxidativen oder radikalischen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzliche Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden. Zwar sind einige Antioxidantien und Radikalfänger bekannt. So ist bereits in den US-Patentschriften 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Weiterhin werden Antioxidantien und Radikalfänger als Schutzsubstanzen gegen den Verderb der sie enthaltenden Zubereitungen verwendet. Entsprechende Substanzen, welche auch auf dem Gebiete der Kosmetik und der Pharmazie Verwendung finden, sind beispielsweise Vitamin E, insbesondere in Form des α -Tocopherylacetats, Vitamin C, insbesondere in Form des Ascorbylphosphats, Butylhydroxytoluol und andere. Sie verhindern Oxidationsprozesse, bspw. die Autoxidation ungesättigter Verbindungen enthaltender Lipide, können so aber auch zur Photostabilität insbesondere von UV-absorbierenden Bestandteilen der Zubereitungen beitragen. So werden bspw. in Sonnenschutzmitteln zum Schutz gegen die Strahlen des UVA-Bereichs gewisse Derivate des Dibenzoylmethans verwendet, deren Photostabilität nicht in ausreichendem Maße gegeben ist (Int. J. Cosm. Science 10:53 ff, 1988).

Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbeverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkursoren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylendiamin) mit dem Oxidationsmittel.

tel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melanin granula vorlagen, nachweisbar. Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht nur mit den Farbstoffen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haares bewirken kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Insbesondere sollten Wirkstoffe bzw. Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur Verfügung gestellt werden, bei deren Verwendung die Schädigung der Haut und/oder des Haares durch oxidativen Einfluß zumindest gemindert, wenn nicht gänzlich verhindert werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche vor oder nach Behandlung des Haars mit Haarfärbesubstanzen, selbst solcher mit einem Gehalt an starken Oxidationsmitteln wie z. B. Wasserstoffperoxid, deren schädigenden Oxidationswirkung entgegenwirken.

Insbesondere sollten Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur kosmetischen und dermatologischen Behandlung und/oder Prophylaxe erythematöser, entzündlicher, allergischer oder autoimmunreaktiver Erscheinungen, insbesondere Dermatosen, aber auch des Erscheinungsbildes des "Stingings" zur Verfügung gestellt werden.

Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, daß die Verwendung von Ectoinen insbesondere als Antioxidantien und/oder als Radikalfänger in emulgatorfreien, dispersen topischen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Es war für den Fachmann auch nicht vorauszusehen gewesen, daß erfindungsgemäß verwendete Ectoine in emulgatorfreien, dispersen topischen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen

- besser radikalfangend wirken
- besser antioxidativ wirken
- besser gegen die durch eingedrungene Fremdstoffe oder entzündliche Reaktionen oder UV-Strahlung hervorgerufenen radikalischen und prooxidativen Prozesse verursachten Schäden an zellulärer DNS, Lipide und Proteine schützen
- besser gegen die durch eingedrungene Fremdstoffe oder entzündliche Reaktionen oder UV-Strahlung hervorgerufenen radikalischen und prooxidativen Prozesse verursachten Immunreaktionen schützen
- besser der durch diese Prozesse vermittelten Hautalterung entgegenwirken
- besser entzündlichen Reaktionen vorbeugen würden

als die Wirkstoffe, Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen des Standes der Technik. Ferner war nicht vorauszusehen gewesen, daß Ectoine in emulgatorfreien, dispersen topischen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen höhere Stabilität aufweisen als vergleichbare Wirkstoffe, beispielsweise als Vitamin C.

Erfindungsgemäß werden die genannten Aufgaben gelöst und die beschriebenen Wirkungen erhalten.

Überraschend wurde gefunden, daß die genannten Wirkungen und Vorteile der Ectoine in besonderem Maße erhalten werden, wenn sie als Wirkstoffe in emulgatorfreien, dispersen topischen Zubereitungen enthalten sind.

Gegenstand der Erfindung sind emulgatorfreie, disperse kosmetische oder dermatologische topische Zubereitungen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder mindestens einem Ectoinderivat.

Das Ectoin und Ectoinderivate werden hier auch als Ectoine bezeichnet.

Geeignete Ectoine sind Ectoin (Racemat) (1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure oder 3,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) oder 5-Hydroxy-Ectoin (Racemat), bzw. Hydroxyectoin (1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure oder 3,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure). Bevorzugt werden Ectoin, (S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und/oder (S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure (5-Hydroxy-Ectoin bzw. Hydroxyectoin).

Weitere geeignete Ectoine sind Derivate von Ectoin oder 5-Hydroxy-Ectoin (sie werden auch THP (A) oder THP (B) benannt) sowie auch deren Isomere und Tetrahydro-4-pyrimidincarbonsäure-Derivate, die hier auch als Ectoine bezeichnet werden.

Die Ectoine sind bekannt, im Handel erhältlich und nach bekannten Verfahren herzustellen. Sie können als Racemat oder in optisch aktiver Form vorliegen. Die S-Isomeren werden bevorzugt. Ectoine können auch Diastereomere, Zwitterionen, Kationen oder Anionen bilden.

Bevorzugte Ectoinderivate sind Salze, z. B. Natrium- oder Kaliumsalze der Ectoine oder Ester, die durch Umsetzung der 4-Carboxygruppe mit Alkoholen und/oder der 5-Hydroxygruppe mit Carbonsäuren erhalten werden können, oder Säureadditionssalze mit anorganischen oder organischen Säuren.

Geeignet sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte Monoalkohole mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder geradkettige oder verzweigte Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Alkylmonocarbonsäuren.

Vorzugsweise besitzen die Alkylreste der genannten Alkohole oder Carbonsäuren jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatome, insbesondere bis zu 5 Kohlenstoffatome.

Gegebenenfalls besitzen die Monoalkohole eine weitere Hydroxygruppe und die Monocarbonsäuren eine weitere Carboxylgruppe.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in emulgatorfreien, dispersen kosmetischen oder dermatologischen topischen Zubereitungen als Radikalfänger und/oder Antioxidantien sowie ihre Verwendung zur Behandlung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und von entzündlichen Reaktionen.

Geeignete emulgatorfreie, disperse Zubereitungen sind beispielsweise Hydrodispersionen oder sogenannte Pickering-Emulsionen, die aber insbesondere keine organischen Emulgatoren, d. h. Emulgatoren im herkömmlichen Sinn (z. B. oberflächenaktive Stoffe, Tenside) enthalten. Es können jeweils disperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser oder Wasser-

in-Öl vorliegen.

Bevorzugt werden feindisperse Systeme.

Bevorzugt wird die Verwendung von erfindungsgemäßen Zubereitungen, zur Verhinderung von UV induzierten Schäden der Haut, vorzugsweise von UVA-Strahlung insbesondere von UVA1 induzierten Schäden und insbesondere solcher, die durch die von UV-Strahlung hervorgerufenen reaktiven Sauerstoffspezies sowie anderer radikalischer oder prooxidativer Prozesse bedingt sind.

Auch die vorstehend genannten Verwendungen sind Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen können zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1–2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, mindestens eines Ectoines.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird daher auch die erfindungsgemäße Verwendung von Ectoinen zum Schutze der Haut und/oder der Haare vor oxidativer Beanspruchung angesehen, insbesondere diese Verwendung Haarreinigungsmitteln oder Haarbehandlungsmitteln, insbesondere Haarfärbemitteln.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die z. B. eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, emulgatorfreie Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

Besonders geeignete erfindungsgemäße Zubereitungen sind Hydrodispersionen.

Emulgatorfreie Lichtschutzpräparate auf Basis sogenannter Hydrodispersionen sind bekannt und seit einiger Zeit für den Verbraucher zugänglich.

Hydrodispersionen stellen z. B. Dispersionen einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipidphase in einer äußeren wäßrigen (kontinuierlichen) Phase dar.

Im Gegensatz zu O/W-Emulsionen, die sich durch eine ähnliche Phasenanordnung auszeichnen, sind Hydrodispersionen aber frei von Emulgatoren. Hydrodispersionen stellen, wie im übrigen auch Emulsionen metastabile Systeme dar, und sind geneigt, in einen Zustand zweier in sich zusammenhängender diskreter Phasen überzugehen. In Emulsionen verhindert die Wahl eines geeigneten Emulgators die Phasentrennung.

Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die Stabilität eines solchen Systems beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.

Vorzugsweise werden Hydrodispersionen durch Verdicker stabilisiert. Geeignete Verdicker sind beispielsweise an sich bekannte Verdicker, z. B. Polyacrylate, Cellulosederivate und Silikate, vorzugsweise Schichtsilikate.

Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die Stabilität beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind. Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase einen oder mehrere Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese Verdicker eine Grenzflächenspannungsniedrigung nicht meßbar sein darf.

Basierend auf Hydrodispersionen werden in der deutschen Offenlegungsschrift 43 03 983 kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, welche anorganische Mikropigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten.

Obwohl dieser Formulierungstyp gegenüber den herkömmlichen Lichtschutzformulierungen den Vorteil der Emulgatorfreiheit bietet, gibt es andererseits auch einige Punkte, welche der Verbesserung bedürfen. So ist für eine gute Lichtschutzwirkung solcher Präparate eine vergleichsweise hohe Konzentration an UV-Filtern notwendig. Darüberhinaus fühlen sich solche Präparate im Vergleich zu Emulsionen und Lichtschutzölen klebrig an.

Eine weitere Aufgabe war daher, Lichtschutzpräparate zur Verfügung zu stellen, welche sich durch eine relativ niedrige Konzentration an UV-Filtern auszeichnen und darüberhinaus ein angenehmes Hautgefühl vermitteln. Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, nichtklebrige Lichtschutzpräparate zur Verfügung zu stellen.

Bevorzugt werden erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen vom Hydrodispersionstyp mit einem Gehalt an Ectoinen und gegebenenfalls anorganischen Mikropigmenten als UV-Filtersubstanzen sowie gegebenenfalls zusätzlichen organischen UV-Filtersubstanzen, wobei die Formulierungen Hydrodispersionen darstellen, welche aus einer inneren Lipidphase und einer äußeren wäßrigen Phase bestehen, und welche frei von Emulgatoren sind, und wobei die anorganischen Mikropigmente gegebenenfalls in die Lipidphase der Hydrodispersionen eingebracht sind.

In den Schriften EP-OS 456 458, EP-OS 456 459 und EP-OS 456 460 werden Lichtschutzformulierungen auf der Basis von TiO_2 -Pigmenten beschrieben.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten bevorzugt anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans

DE 199 33 464 A 1

(z. B. MnO), Aluminiums (Al₂O₃), Cers (z. B. Ce₂O₃), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO₂.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit anorganischer Pigmente für die erfindungsgemäßen Zwecke ist natürlich die kosmetische bzw. dermatologische Unbedenklichkeit der zugrundeliegenden Substanzen.

Im wesentlichen unerheblich ist dabei, in welchen Modifikationen solche Metalloxide vorliegen. TiO₂ beispielsweise kommt in der Natur in drei Hauptmodifikationen (Rutil, Anatas und Brookit) vor, welche grundsätzlich alle gleichermaßen geeignet sind. Ähnliches gilt für die Modifikationen der Eisenoxide usw. Vorteilhaft ist, den Partikeldurchmesser der verwendeten Pigmente kleiner als 100 nm zu wählen.

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d. h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobes Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte TiO₂-Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen MT 100 T von der Firma TAYCA erhältlich oder T805 von der Firma Degussa oder Eusolex T2000 von der Firma Merck.

Die Lipidphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen, z. B. den Hydrosdispersionen und Pickering-Emulsionen, kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Besonders bevorzugt ist, die Komponenten der Lipidphase aus der Gruppe der Silikonöle zu wählen. Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Die Hydrosdispersionen enthalten anorganische Pigmente z. B. in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, außer den anorganischen Pigmenten öllösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der Lipidphase und/oder wasserlösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der wäßrigen Phase einzusetzen.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen besteht darin, daß man in an sich bekannter Weise das anorganische Pigment in der vorzugsweise flüssigen Lipidphase, in welche gegebenenfalls ein Verdickungsmittel eingearbeitet worden ist, bei gleichmäßigem Rühren und gegebenenfalls unter Erwärmen suspendiert und gewünschtenfalls homogenisiert, hernach die Suspension mit der wäßrigen Phase, in welche gegebenenfalls ein Verdickungsmittel eingearbeitet worden ist, und welche vorzugsweise etwa die gleiche Temperatur besitzt wie die Suspension, vermischt oder dispergiert, gewünschtenfalls homogenisiert und auf Raumtemperatur abkühlen läßt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann, insbesondere, wenn noch flüchtige Bestandteile eingearbeitet werden sollen, nochmaliges Homogenisieren erfolgen. Ectoine können der Wasserphase oder der fertigen Zubereitung zugemischt werden.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor UV-Strahlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine kosmetische und/oder dermatologische Lichtschutzformulierung, welche eine wirksame Konzentration an Ectoinen und gegebenenfalls an anorganischen Mikropigmenten als UV-Filtersubstanzen sowie gegebenenfalls zusätzlichen organischen UV-Filtersubstanzen enthält, wobei die Formulierungen Hydrosdispersionen, welche aus einer inneren Lipidphase und einer äußeren wäßrigen Phase bestehen, und welche frei von Emulgatoren sind, darstellen und die anorganischen Mikropigmente in die Lipidphase der Hydrosdispersionen eingearbeitet sind, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt, sowie die Verwendung dieser Formulierungen insbesondere für diese Zwecke.

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Schutz farbloser oder gefärbter kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen gegen UV-Strahlen, sowie diese Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen eine wirksame Konzentration Ectoinen und gegebenenfalls an anorganischen Mikropigmenten als UV-Filtersub-

stanzen sowie gegebenenfalls zusätzlichen organischen UV-Filtersubstanzen enthalten, wobei die Zubereitungen Hydrodispersionen, welche aus einer inneren Lipidphase und einer äußeren wäßrigen Phase bestehen, und welche im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, darstellen und die anorganischen Mikropigmente z. B. in die Lipidphase der Hydrodispersionen eingearbeitet sind.

5 Besonders geeignet sind weiterhin O/W-Pickering Emulsionen.

Pickering stellte um 1910 Paraffin-Wasser-Emulsionen her, die nur durch den Zusatz verschiedener Feststoffe wie basisches Kupfersulfat, basisches Eisensulfat oder andere Metallsulfate stabilisiert wurden. Diese Art von Emulsionen wird daher auch als Pickering-Emulsion bezeichnet. Für diese Form von Emulsionen postulierte Pickering die folgendem Bedingungen:

10

(1) Die Feststoffpartikel sind nur dann zur Stabilisierung geeignet, wenn sie deutlich kleiner sind als die Tröpfchen der inneren Phase und nicht zur Agglomeratbildung neigen.

(2) Wichtige Eigenschaft eines emulsionsstabilisierenden Feststoffs ist außerdem seine Benetzbarkeit. D. h. zur Stabilisierung einer O/W-Emulsion muß der Feststoff beispielsweise leichter von Wasser als von Öl benetzbar sein.

15

Sozusagen die Urformen von Pickering-Emulsionen tauchten zunächst als unerwünschte Nebeneffekte bei unterschiedlichen technischen Prozessen auf, wie z. B. bei der sekundären Erdölförderung, der Extraktion von Bitumen aus Teersand und anderer Trennungsvorgängen, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um W/O-Emulsionen, die durch mineralische Feststoffe stabilisiert werden. Dementsprechend stand die Untersuchung entsprechender Systeme, wie z. B. der Systeme Öl-Wasser-Ruß oder Öl-Wasser-Schieferstaub zunächst im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten.

20

Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen bilden.

25

Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu verwenden.

Erfindungsgemäße emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die disperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser darstellen, enthalten eine Ölphase, eine Wasserphase und einen oder mehrere Typen mikronisierter, anorganischer Pigmente, die

30

a) eine mittlere Partikelgröße von vorzugsweise weniger als 200 nm haben und deren Partikel

b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, die also amphiphilen Charakter besitzen und sich daher an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnen und die z. B. gewählt werden aus der Gruppe der Metalloxide, die gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

35

sowie mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe der Ectoine und gegebenenfalls weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthaltend.

Der amphiphile Charakter der erfindungsgemäßen anorganischen Pigmente zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

40

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Komponenten dar, die durch den Zusatz der mikronisierten Feststoffpartikel stabilisiert werden und keinen Emulgator im herkömmlichen Sinn enthalten. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Stabilität dieser Zubereitungen ist, daß sich die Pigmentpartikel an die Tröpfchen der dispersen Phase anlagern und sozusagen eine mechanische Barriere bilden, die das Koaleszieren, d. h. das Zusammenfließen der Tröpfchen, verhindert.

45

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die erstaunlicherweise höchst variabel in ihrem Wasser-Fettphasen-Verhältnis sind und zudem gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil bieten, daß hohe Mengen an Ölen in Wasser stabil eingearbeitet werden können.

Der Fettphasenanteil der erfindungsgemäßen Formulierungen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

50

Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Pigmente zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Metalloxide vorliegen.

55

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel zu verwenden, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise Titandioxid-Pigmente und/oder Zinkoxid-Pigmente, die unter den Handelsbezeichnungen KRONOS® 1171 (TiO₂) von der Firma Kronos Titan sowie Zinkoxid neutral von Haarmann & Reimer und NanoX (ZnO) von der Harsco Chemical Group erhältlich sind.

60

Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt ("gecoatet") sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

65

Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO_2 -Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganischen Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina. CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

Pickering-Emulsionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner besonders vorteilhaft durch Metalloxydpartikel stabilisiert, die mit Aluminiumhydroxid und/oder Siliziumdioxid überzogen ("gecoatet") sind. Vorteilhafte Ausführungsformen sind beispielsweise Titandioxidpartikel, die unter dem Namen EUSOLEX® TA bei der Firma Merck erhältlich sind.

Vorteilhaft in allen vorgenannten Fällen ist es, die Konzentration der Pigmente größer als 0,1 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen zu wählen.

Pickering-Emulsionen, z. B. em oder W/O-Emulsionen, können vorteilhaft auch Verdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigenschaften der Emulsion zu verbessern und/oder um eine geeignete Viskosität einzustellen. Vorteilhaft zu verwendende Verdickungsmittel sind beispielsweise Stärkederivate, Cellulosederivate, Carbopole, Xanthan Gum und Schichtsilikate. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Hydroxyethylcellulose, die z. B. unter der Handelsbezeichnung NATROSOL PLUS 330 CS von der Firma Aqualon erhältlich ist.

Ein Verfahren zur Herstellung der O/W-Pickering-Emulsionen ist dadurch gegeben, daß man die amphiphilen anorganischen Pigmente in an sich bekannter Weise in der Wasserphase, welche gewünschtenfalls kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthält, bei gleichmäßigem Rühren und gegebenenfalls unter Erwärmen dispergiert und während des Homogenisiervorgangs die vorzugsweise flüssige Fettphase, welche gewünschtenfalls ebenfalls kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthält, mit der Wasserphase vermischt. Ectoine können der Wasserphase oder der fertigen Zubereitung zugemischt werden.

Erfindungsgemäße emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die disperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl darstellen, enthalten eine Ölphase, eine Wasserphase und mindestens einen Typ mikronisierter, anorganischer Pigmente, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von vorzugsweise weniger als 200 nm haben und deren Partikel
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, die also amphiphilen Charakter besitzen und sich daher an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnen und die z. B. gewählt werden aus der Gruppe der Metalloxide, die gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

sowie mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe der Ectoine und gegebenenfalls weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthaltend.

Der amphiphile Charakter der erfindungsgemäßen anorganischen Pigmente zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Komponenten dar, die durch den Zusatz der mikronisierten Feststoffpartikel stabilisiert werden und keinen Emulgator im herkömmlichen Sinn enthalten. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Stabilität dieser Zubereitungen ist, daß sich die Pigmentpartikel - wie in Abb. 1 schematisch dargestellt - an die Tröpfchen der dispersen Phase anlagern und sozusagen eine mechanische Barriere bilden, die das Koaleszieren, d. h. das Zusammenfließen der Tröpfchen, verhindert.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die erstaunlicherweise höchst variabel in ihrem Wasser-Fettphasen-Verhältnis sind.

Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Pigmente zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

Der Wasserphasenanteil der erfindungsgemäßen Formulierungen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Metalloxide vorliegen.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel zu verwenden, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcros Chemical Group erhältlich sind.

Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt ("gecoatet") sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin,

daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



- 5 erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO_2 -Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganischen Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid oder Talkum (Magnesiumsilicat), als auch durch Kombination mehrerer Metalloxydtypen innerhalb einer Zubereitung. Besonders vorteilhaft sind Magnesiumsilicate beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen.

Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen amphiphilen anorganischen Mikropigmente mit weiteren Pigmenten zu kombinieren, beispielsweise mit Titandioxidpigmenten, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder mit Siliciumdioxidpartikeln, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Zur Kombination geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200 V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

Vorteilhaft in allen vorgenannten Fällen ist es, die Konzentration der erfindungsgemäßen amphiphilen Pigmente größer als 0,1 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, zu wählen.

Erfindungsgemäße W/O-Pickering-Emulsionen sind erhältlich, indem man zunächst die Pigmente in der Fettphase dispergiert und die Fettphase anschließend mit der Wasserphase vereinigt. Werden die Pigmente zuerst in der Wasserphase dispergiert, so erhält man in der Regel O/W-Pickering-Emulsionen.

Ein Verfahren zur Herstellung der W/O-Pickering-Emulsionen ist dadurch gegeben, daß man die amphiphilen anorganischen Pigmente in an sich bekannter Weise in der vorzugsweise flüssigen Fettphase, welche gewünschtenfalls kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthält, bei gleichmäßigem Rühren und gegebenenfalls unter Erwärmen dispergiert und während des Homogenisiervorgangs die Wasserphase, welche gewünschtenfalls ebenfalls kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthält, mit der Fettphase vermischt. Ectoine können der Wasserphase oder der fertigen Zubereitung zugemischt werden.

Insbesondere können Ectoine erfindungsgemäß auch mit anderen Antioxidantien und/oder Radikalfängern kombiniert werden.

Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze), Flavonoide, z. B. Quercetin, Rutin, Flavanol, ferner (Metall)-Chelatoten (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinal und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretensäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO , ZnSO_4) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren

jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogelee bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldodecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls neben Wasser Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Emulgatorfreie Systeme gemäß der Erfindung enthalten z. B. üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare Zubereitungen sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurechomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester, -2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.
- Derivate des Benzotriazols
- an Polymere des Acrylates oder des Silikons gebundene Chromophore
- Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Triazine

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-10-Sulfonsäure bezeichnet

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der Ectoine mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien bzw. die Verwendung einer Kombination der Ectoine mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Es kann auch von Vorteil sein, Ectoine mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination von Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidantien bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidantien in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination aus Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien bzw. die Verwendung einer Kombination aus Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an Ectoinen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Föhnen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einem Haarlack oder um Dauerwellmittel.

Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmit-

tel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, Ectoine im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z. B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooierung, zwischen zwei Shampooierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z. B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann.

Diese kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an Ectoinen in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an Ectoinen enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Schutze kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen gegen Oxidation oder Photooxidation, wobei diese Zubereitungen z. B. Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare darstellen, insbesondere Haarfärbemittel, Haarlacke, Shampooierungsmittel, Farbschampooierungsmittel, ferner Schminkprodukte wie z. B. Nagellacke, Lippenstifte, Teintgrundlagen, Wasch- und Duschzubereitungen, Cremes zur Behandlung oder Pflege der Haut oder um sämtliche anderen kosmetischen Zubereitungen handelt, deren Bestandteile Stabilitätsprobleme aufgrund von Oxidation bzw. Photooxidation bei der Lagerung mit sich bringen können, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen Zubereitungen einen wirksamen Gehalt an Ectoinen aufweisen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an Ectoinen in diesen Zubereitungen 0,01–10 Gew.-%, bevorzugt 0,05–5 Gew.-%, insbesondere 0,1–2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Ectoine können in bekannter Weise in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet werden. Ectoin und Hydroxy-Ectoin können z. B. in die Wasserphase, öllösliche Derivate z. B. in die Ölphase eingearbeitet werden. Weiterhin können die Ectoine den fertigen Zubereitungen zugemischt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

Als Verdicker oder Verdickungsmittel wird in den folgenden Beispielen Hydroxyethylcellulose, Natrosol Plus 330 CS der Firma Aqualon, verwendet.

DE 199 33 464 A 1

Beispiel 1

O/W "Lotion"

5		Gew.-%
	Paraffinöl (DAB 9)	8,00
	Isopropylpalmitat	3,00
	Petrolatum	4,00
	Cetylstearylalkohol	2,00
10	Natrium Carbomer	0,40
	Ectoin	0,50
	Glycerin	3,00
	α -Tocopherol	0,20
	Octylmethoxycinnamat	5,00
15	Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
	Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
	Wasser	ad 100,00

Beispiel 2

O/W "Creme"

		Gew.-%
25	Paraffinöl (DAB 9)	7,00
	Avocadoöl	4,00
	Eusolex T 2000	2,00
	Hydroxyectoin	0,50
	Titandioxid, T805/Degussa	1,00
30	Natriumlactat	3,00
	Glycerin	3,00
	Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
	Wasser	ad 100,00

Beispiel 3

Gel

		Gew.-%
40	Carbopol 934 P	2,00
	Triethanolamin	3,00
	Ectoin	0,50
	α -Tocopherylacetat	0,20
45	Glycerin	2,00
	Natrium PCA	0,50
	Hydrolisiertes Kollagen	2,00
	Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
50	Wasser	ad 100,00

Beispiel 4

Haarwasser

55		Gew.-%
	Ethanol	40,00
	Diisopropyladipat	0,10
	Ectoin	0,50
60	α -Tocopherylacetat	0,10
	Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.
	Wasser	ad 100,00

65

DE 199 33 464 A 1

Beispiel 5

Sprayformulierung

	Gew.-%	
α -Tocopherol	0,10	5
Ectoin	0,50	
Ethanol	28,20	
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.	
Propan/Butan 25/75	ad 100,00	10

Beispiel 6

Hydrodispersionsgel

	Gew.-%	
Pemulen® TR-1	0,50	20
Ethanol	3,50	
Glycerin	3,00	
Dimethicon	1,50	
Octyldodecanol	0,50	25
Capryl-Caprinsäure-triglycerid	5,00	
Ectoin	2,00	
Uvinul® T150	5,00	
Carbomer	0,20	30
Natriumhydroxid (45%ig)	0,55	
Konservierungsmittel	q.s.	
Parfüm	q.s.	
Wasser, demin.	ad 100,00	

Beispiel 7

Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30

	Gew.-%	
Caprylic/Capric-Triglyceride	30,00	40
Uvinul T150	4,00	
Eusolex 6300	2,00	
Neo Heliopan OS	5,00	
Parsol 1789	2,00	45
Eusolex T2000	4,00	
Aerosil R972	2,00	
Ectoin	0,80	
Zinkoxid Neutral Zinc Oxid	2,50	50
Natrosol Plus 330CS	0,50	
Glycerin	10,00	
Wasser	ad 100,00	

Beispiel 8

Hydrodispersionsgel

	Gew.-%	
Pemulen® TR-1	0,50	60
Ethanol	3,50	
Glycerin	3,00	
Dimethicon	1,50	
Octyldodecanol	0,50	65
Capryl-Caprinsäure-triglycerid	5,00	
Aerosil®	2,00	
Parsol® 1789	2,00	
Eusolex® 6300	1,00	65
Ectoin	0,90	
Carbomer	0,20	

DE 199 33 464 A 1

		Gew.-%
	Natriumhydroxid (45%ig)	0,55
	Konservierungsmittel	q.s.
	Parfum	q.s.
5	Wasser, demin.	ad 100,00

Beispiel 9

10	Sonnengel, Lichtschuttfaktor 12	
		Gew.-%
	Phenyltrimethicon	4,50
	Carbomer 981	1,50
15	Octylmethoxycinnamat	7,50
	Parsol® 1789	3,00
	TiO ₂ , Partikelgröße < 100 nm	4,50
	Ectoin	1,00
	Ethanol	9,00
20	Glycerin	4,50
	Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
	EDTA-Lösung (14%-ig)	0,75
	Trisaminopromethamin	2,01
	Parfum, Konservierungsmittel, Farbstoffe	q.s.
25	Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,00

Beispiel 10

30	Sonnengel, Lichtschuttfaktor 12	
		Gew.-%
	Octyldodecanol	4,50
	Carbomer 981	1,50
35	Octylmethoxycinnamat	7,50
	Parsol® 1789	3,00
	TiO ₂ , Partikelgröße < 100 nm	4,50
	Ectoin	1,00
	Ethanol	9,00
40	Butylenglycol	4,50
	Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
	EDTA-Lösung (14%-ig)	0,75
	Trisaminopromethamin	2,01
	Parfum, Konservierungsmittel, Farbstoffe	q.s.
45	Wasser, VES	ad 100,00

Beispiel 11

50	Sonnengel, Lichtschuttfaktor 12	
		Gew.-%
	Ricinusöl	4,50
	Carbomer 981	1,50
55	Octylmethoxycinnamat	7,50
	Parsol® 1789	3,00
	TiO ₂ , Partikelgröße < 100 nm	4,50
	Ectoin	1,00
	Ethanol	9,00
60	Butylenglycol	4,50
	Hydroxypropylmethylcellulose	0,30
	EDTA-Lösung (14%-ig)	0,75
	Trisaminopromethamin	2,01
	Parfum, Konservierungsmittel, Farbstoffe	q.s.
65	Wasser, VES	ad 100,00

DE 199 33 464 A 1

Beispiel 12

Mineralöl	20
Caprylic/Capric-Triglycerid	20
TiO ₂ (EUSOLEX® T2000)	5
Ectoin	0,3
Glycerin	3
Butylmethoxydibenzoylmethan	2
Methylbenzyliden Campher	2
Octyl Triazon	1
Cetylhydroxyethylcellulose	0,5
Wasser	ad 100

5

10

15

20

Beispiel 13

Mineralöl	33
Caprylic/Capric-Triglycerid	33
Glycerin	3
TiO ₂ (EUSOLEX® TA)	2,5
Ectoin	0,3
Verdickungsmittel	2,5
Wasser	ad 100

25

30

35

40

Beispiel 14

Caprylic/Capric-Triglycerid	10
Mineralöl	5
TiO ₂ (EUSOLEX® T2000)	3
Ectoin	0,8
Glycerin	3
Verdickungsmittel	0,5
Wasser	ad 100

45

50

55

60

65

DE 199 33 464 A 1

Beispiel 15

5	Caprylic/Capric-Triglycerid	66
	TiO ₂ (KRONOS® 1171)	5
	Ectoin	2,0
10	Glycerin	3
	Wasser	ad 100

Beispiel 16

15	Caprylic/Capric-Triglycerid	30
20	Octylsalicylat	5
	TiO ₂ (KRONOS® 1171)	3
	Ectoin	0,1
25	Glycerin	3
	Zinkoxid	2,5
	Butylmethoxydibenzoylmethan	2
30	Methylbenzyliden Campher	2
	Octyl Triazon	1
35	Octylmethoxycinnamat	1
	Wasser	ad 100

Beispiel 17

40	Caprylic/Capric-Triglycerid	20
45	Methylbenzyliden Campher	4
	Glycerin	3
	Zinkoxid	2,5
50	Ectoin	2,0
	Butylmethoxydibenzoylmethan	2
	Octyl Triazon	2
55	Verdickungsmittel	0,5
	Wasser	ad 100

DE 199 33 464 A 1

Beispiel 18

Caprylic/Capric-Triglycerid	66
Glycerin	3
TiO ₂ (KRONOS® 1171)	2,5
Ectoin	0,2
Verdickungsmittel	2,5
Wasser	ad 100

Beispiel 19

Caprylic/Capric-Triglycerid	22
Mineralöl	11
Zinkoxid	3
Ectoin	1,0
Butylenglykol	3
Cetylhydroxyethylcellulose	0,5
Wasser	ad 100

	Beispiel 20	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 24
5 Caprylic/Capric-Triglycerid	20	20	-	20
Mineralöl	-	-	20	
Octyldodecanol	20	15	20	20
10 Synthetisches Bienenwachs	2			2
Konservierungsmittel	0,5	0,5	0,5	0,5
Butylmethoxydibenzoylmethan	-	2	-	-
15 Octyltriazon	-	4	-	-
3-(4-Methylbenzyliden)campher	-	4	-	-
TiO ₂ (Eusolex T2000)	4	4	6	-
20 ZnO (beschichtet)	-	-	-	10
Ectoin	1	1	1	1
25 Talkum	-	-	2	-
Aerosil R972	-	1	-	-
Glycerin	10	3	3	3
30 NaCl	1	-	-	-
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	-	4	-	-
NaOH	-	0,75	-	-
35 Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Patentansprüche

- 40 1. Emulgatorfreie, disperse kosmetische oder dermatologische topische Zubereitungen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder mindestens einem Ectoinderivat.
2. Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in emulgatorfreien, dispersen kosmetischen oder dermatologischen topischen Zubereitungen als Radikalfänger und/oder Antioxidan-
- 45 3. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen Hydrodispersionen oder Pickering-Emulsionen sind.
4. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ectoine in kosmetischen oder dermatologi-
- 50 5. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ectoine in Konzentrationen von 0,01–10 Gew.-%, bevorzugt 0,05–5 Gew.-%, insbesondere 0,1–2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.